

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-95629

(43) 公開日 平成10年(1998) 4月14日

(51) Int.Cl.⁸

C 0 3 B 37/016

G 0 2 B 6/00

識別記号

3 5 6

F I

C 0 3 B 37/016

G 0 2 B 6/00

3 5 6 A

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-245222

(22) 出願日

平成8年(1996) 9月17日

(71) 出願人 000005832

松下電工株式会社

大阪府門真市大字門真1048番地

(72) 発明者 椿 健治

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72) 発明者 横山 勝

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(72) 発明者 横川 弘

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株式会社内

(74) 代理人 弁理士 石田 長七 (外 2 名)

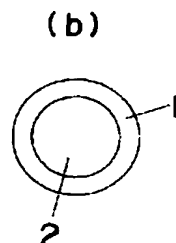
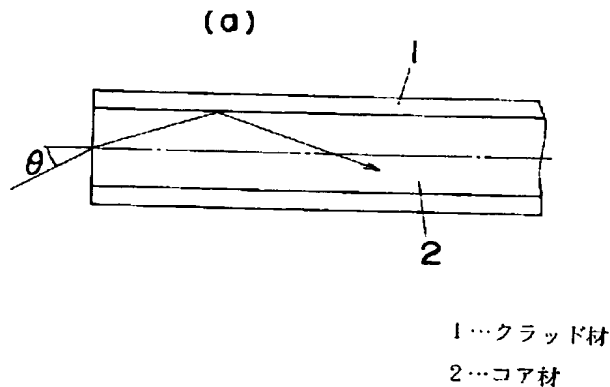
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光ファイバの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 受光角が大きく、より多くの光を伝送することができる光ファイバの製造方法を提供する。

【解決手段】 アルコキシシランを加水分解重合させてコア材2の外表面にゲル状化合物を形成する工程。このゲル状化合物を超臨界乾燥する工程。この工程を経て、コア材2の外表面にシリカの多孔質骨格からなるシリカエアロゲルをクラッド材1として形成する。屈折率が小さいシリカエアロゲルのクラッド材1によってコア材2に対する比屈折率差を大きくした光ファイバを製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルコキシシランを加水分解重合させてコア材の外表面にゲル状化合物を形成する工程と、このゲル状化合物を超臨界乾燥する工程を経て、コア材の外表面にシリカの多孔質骨格からなるシリカエアロゲルをクラッド材として形成することを特徴とする光ファイバの製造方法。

【請求項2】 シリカエアロゲルは疎水化処理されていることを特徴とする請求項1に記載の光ファイバの製造方法。

【請求項3】 前記アルコキシシランを加水分解重合させてゲル状化合物を形成する工程が、アルコキシシランのゾル溶液にコア材を浸漬して引き上げるディップコーティングの操作からなることを特徴とする請求項1又は2に記載の光ファイバの製造方法。

【請求項4】 前記アルコキシシランを加水分解重合させてゲル状化合物を形成する工程が、コア材とそのコア材を非接触で覆うチューブとの間の隙間にアルコキシシランのゾル溶液を注入する操作からなることを特徴とする請求項1又は2に記載の光ファイバの製造方法。

【請求項5】 前記チューブは、超臨界乾燥する際に使用される溶媒あるいは疎水化処理する際に使用される溶媒を浸透する機能を有していることを特徴とする請求項4に記載の光ファイバの製造方法。

【請求項6】 前記シリカエアロゲルは、屈折率が1.008～1.18であることを特徴とする請求項1乃至5のいずれかに記載の光ファイバの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、コア材とクラッド材から形成される光ファイバの製造方法に関するものであり、詳しくは、太陽光の伝送、医療用機器照明や顕微鏡照射、自動車部品等の照明関係、パンチカード読み取りやマーク読み取り等の情報システム関係、遠隔モニター、自動検査等のプロセスコントロール関係、その他装飾品や玩具等におけるライトガイド、紫外線ファイバ、赤外線ファイバ、イメージファイバ、ウェーブガイド、アクティブファイバ等に適用でき、高い伝送効率を得ることができる光ファイバの製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、光ファイバのコア材としては、石英系ガラスや多成分系ガラス等のガラス類、メチルメタクリレート等のアクリル系やスチロール系のプラスチック類、あるいはテトラクロールエチレン等の透明な液体類が用いられている。また、クラッド材としては、コア材よりも屈折率の低いソーダライム系やホウケイ酸ガラス系等のガラス類、塩化ビニル、アリルジグリコールカーボネートやフッ素を添加して屈折率を低下させたアクリル系のプラスチック類等が用いられている。

【0003】光ファイバにおいて、クラッド材の屈折率はコア材の屈折率よりも低くなるように構成されているが、それらの屈折率の差の大小により光ファイバの受光角及びコア材とクラッド材との境界面における光の全反射角が異なってくる。一般的にコア材とクラッド材の屈折率の差を表す指標として、次式で表される比屈折率差が用いられている。

$$【0004】 \text{比屈折率差} = (n_1 - n_2) / n_1$$

（式中、 n_1 はコア材の屈折率、 n_2 はクラッド材の屈折率を示す。）

また、光ファイバの開口数及び受光角 θ は次式で表される。

$$\text{開口数} = n \cdot \sin \theta = (n_1^2 - n_2^2)^{1/2}$$

（式中、 n は光ファイバの外界の屈折率であり、通常は空気では $n=1$ 、0である。）

これらの式にみられるように、光ファイバの受光角 θ はコア材とクラッド材の屈折率の差が大きい程大きくなり、すなわち比屈折率差が大きいほど大きくなる。つまり多くの光を伝送するには、比屈折率差を大きくする必要がある。このことは、コア材の屈折率を高くし、クラッド材の屈折率を低くすることで達成され得るものである。

【0005】ここで、ガラス光ファイバにおいて、純粋な石英ガラスは光損失が小さく、耐熱性、耐薬品性に優れていることからコア材として多用されている。しかしながら、石英ガラスの屈折率は1.46と低く、これよりも屈折率が低いクラッド材の選定が問題となる。そこでクラッド材にガラスを用いる場合には、純粋な石英ガラスよりも屈折率を低下させるために、 B_2O_3 やフッ素等の屈折率低下成分を添加する方法等がとられている。また、石英ガラスに屈折率上昇用ドーパントを添加することにより、光損失を低く維持した状態で屈折率を上昇させる方法もある。このようなドーパントとしては、 TiO_2 、 Ta_2O_5 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 ZrO_2 、 Yb_2O_3 、 La_2O_3 、 Al_2O_3 等が挙げられる。この場合には、クラッド材として純粋な石英ガラス、あるいはより低屈折率なドーパト石英ガラスを用いることができる。また、クラッド材としてプラスチックを用いる場合には、ポリシロキサンやシリコンゴム等のケイ素樹脂や、フッ化エチレンプロピレン、フッ化ビニリデン等のフッ素含有樹脂等が使用されるが、これらの屈折率は低いもので1.29～1.33程度である。

【0006】前述したように、コア材とクラッド材の比屈折率差により光ファイバの受光角は変化する。例えば、ライトガイドにおいて、コア材にフリント系のF2ガラス（屈折率1.62）、クラッド材にソーダライム系ガラス（屈折率1.52）を用いた場合、開口数が0.56、受光角 θ が34°となる。また、プラスチック光ファイバにおいても、コア材にメタクリル樹脂（屈折率1.49）、クラッド材にフッ素樹脂（屈折率1.

39)を用いた場合には、開口数が0.54、受光角 θ が32°となる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】このように、従来のコア材及びクラッド材を用いて光ファイバを製造した場合には、受光角 θ は30°～50°程度であり、多くの光を伝送することのできる光ファイバを製造することは困難であった。本発明は上記の点に鑑みてなされたものであり、受光角が大きく、より多くの光を伝送することができる光ファイバの製造方法を提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明に係る光ファイバの製造方法は、アルコキシシランを加水分解重合させてコア材の外表面にゲル状化合物を形成する工程と、このゲル状化合物を超臨界乾燥する工程を経て、コア材の外表面にシリカの多孔質骨格からなるシリカエアロゲルをクラッド材として形成することを特徴とするものである。

【0009】また請求項2の発明は、シリカエアロゲルは疎水化処理されていることを特徴とするものである。また請求項3の発明は、前記アルコキシシランを加水分解重合させてゲル状化合物を形成する工程が、アルコキシシランのゾル溶液にコア材を浸漬して引き上げるディップコーティングの操作からなることを特徴とするものである。

【0010】また請求項4の発明は、前記アルコキシシランを加水分解重合させてゲル状化合物を形成する工程が、コア材とそのコア材を非接触で覆うチューブとの間の隙間にアルコキシシランのゾル溶液を注入する操作からなることを特徴とするものである。また請求項5の発明は、前記チューブとして、超臨界乾燥する際に使用される溶媒あるいは疎水化処理の際に使用される溶媒を浸透する機能を有するものを用いることを特徴とするものである。

【0011】また請求項6の発明は、前記シリカエアロゲルは、屈折率が1.008～1.18であることを特徴とするものである。

【0012】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態を説明する。本発明においてコア材としては、紡糸方法で工業的に製造されている各種のものを特に限定されることなく用いることができるものであり、例えば、石英ガラスや多成分ガラス等のガラス類、ポリメチルメタクリレート（PMMA）等のアクリル系、ポリカーボネート、その他スチロール系などのプラスチック類、又はテトラクロルエチレン等の透明な液体類などを使用することができるが、コア材の外表面にクラッド材を形成する工程における耐薬品性、耐熱性等の点から、石英系ガラスや多成分ガラス等のガラス類を用いるのが好ましい。

【0013】一方、クラッド材1を構成するシリカの多孔質骨格からなるシリカエアロゲルは、米国特許第4402827号公報、同第4432956号公報、同第4610863号公報等で提供されているように、アルコキシシラン（シリコンアルコキシド、アルキルシリケートとも称される）の加水分解、重合反応によって得られたシリカ骨格からなる湿潤状態のゲル状化合物を、アルコールあるいは二酸化炭素等の溶媒（分散媒）の存在下で、この溶媒の超臨界点以上の超臨界状態で乾燥することによって製造することができる。また、米国特許第5137297号公報、同第5124364号公報で提供されているように、ケイ酸ナトリウムを原料として同様に製造することができる。ここで、特開平5-279011号公報、特開平7-138375号公報に開示されているように、アルコキシシランの加水分解、重合反応によって得られたゲル状化合物を疎水化処理することによって、シリカエアロゲルに疎水性を付与することが好ましい。このように、疎水性を付与した疎水性シリカエアロゲルは、湿気や水等が侵入し難くなり、屈折率や光透過性等の性能が劣化し難くなるものである。

【0014】上記のシリカの多孔質骨格からなるシリカエアロゲルの屈折率は、原料配合比によって自由に変化させることが可能であるが、コア材との屈折率の差を大きく設定したシリカエアロゲルの透明性の性能を確保するためには、1.008～1.18の範囲に屈折率を調整するのが好ましい。屈折率がこのように非常に小さいので、シリカの多孔質骨格からなるシリカエアロゲルをクラッド材1として用いることによって、種々のコア材2に対して比屈折率差を飛躍的に大きくした光ファイバを得ることができるものであり、受光角 θ を最大の90°にまですることができるものである（図1参照）。このため、広い受光角 θ で集光してより多くの光を伝送することができ、出射端における光の出射角も大きくすることができるものである。

【0015】そして上記のような光ファイバは、アルコキシシランを加水分解重合させてコア材2の外表面にゲル状化合物を形成する工程と、このゲル状化合物を超臨界乾燥する工程を経て、コア材2の外表面にシリカの多孔質骨格からなるシリカエアロゲルをクラッド材1として形成することによって製造することができる。図2はコア材2の外表面にゲル状化合物を形成する第一の工程の一例を示すものであり、アルコキシシラン溶液の加水分解と重合反応によって生じたポリマーを含むゾル溶液3の入ったゾル溶液槽4に線状のコア材2を浸しながら一定速度で引き上げる、ディップコーティングの操作でコア材2の外表面にアルコキシシランのゾル溶液3を付着させるようにしてある。コア材2の外表面に付着したこのゾル溶液3は反応の進行に伴って次第に三次元的なネットワークを生成していき、最終的にはゲル状化合物の膜となるものである。最終的に得られるゲル状化合物

の膜厚は、ゾル溶液3からのコア材2の引き上げ速度や、ゾル溶液3の粘度等に依存するが、光ファイバのクラッド材1として機能できる厚み、すなわち数 μm 以上あればよく、特に限定されるものではない。この方法では、コア材2をゾル溶液3中に通過させて引き上げるという操作で、連続してコア材2の外表面にゲル状化合物を形成することができるものであり、高い生産性を実現することができるものである。

【0016】図3はコア材2の外表面にゲル状化合物を形成する第一の工程の他の例を示すものであり、図3(a)のように線状のコア材2の外周を非接触でチューブ5で囲い、コア材3の外表面とチューブ5の内周面との間の隙間に矢印のようにアルコキシシランのゾル溶液3を注入して、図3(b)のように充填し、チューブ5の内周でこのゾル溶液3を硬化させてゲル状化合物の膜を形成させるようにしてある。この場合にはゲル状化合物の膜厚はコア材2とチューブ5の隙間の間隔で規制されたために、設計通りの正確な厚みでクラッド材1を形成することが可能になるものである。勿論、その厚みは特に限定されるものではない。

【0017】上記のアルコキシシランのゾル溶液3としては、既述の米国特許第4402827号公報、同第4432956号公報、同第4610863号公報に開示されているものから任意に選定して使用されるものであり、特に限定されるものではない。上記のようにしてコア材2の外表面にアルコキシシランのゲル状化合物を形成した後、アルコールあるいは二酸化炭素等の溶媒（分散媒）の存在下で、この溶媒の超臨界点以上の超臨界状態で乾燥することによって、シリカの多孔質骨格からなるシリカエアロゲルを生成させることができ、このシリカエアロゲルによってクラッド材1を形成することができるものである。

【0018】また、このようにゲル状化合物を超臨界乾燥する前、あるいは超臨界乾燥した後に、疎水化処理を行ない、疎水性シリカエアロゲルにする。疎水化処理は既述のように特開平5-279011号公報、特開平7-138375号公報に開示される方法で行なうことができる。ここで、上記の図3のようにチューブ5の内側の隙間にゾル溶液3を注入してゲル状化合物の層を形成させる場合、チューブ5を一体化させたままゲル状化合物を超臨界乾燥したり、疎水化処理したりしてシリカの多孔質骨格からなるシリカエアロゲルを形成させ、この後にチューブ5を抜き外すようにするが、超臨界乾燥や、疎水化処理は、アルコール等の溶媒の存在下で行なわれるので、チューブ5としてはアルコール等の溶媒が浸透して通過することができるものを用いるのが好ましい。例えば、チューブ5に細孔を多数設けたり、多孔質樹脂のチューブ5を用いたり、不織布で作製したチューブ5を用いたりすることができるものである。

【0019】上記のようにしてコア材2の外表面にシリ

カエアロゲルからなるクラッド材1を形成した後、図4に示すように、クラッド材1の外側にクラッド材1を保持するための被覆材6を設けるようにしてもよい。このような被覆材6としては、例えば、ポリエチレン、架橋ポリエチレン、ポリ塩化ビニル、ポリオレフィンエラストマー等の樹脂や、ステンレス等の金属類などを用いることができる。

【0020】尚、コア材2を連続して供給することによって、コア材2の外表面にアルコキシシランの加水分解重合によるゲル状化合物を形成する工程が連続的に行なわれるようにするのが好ましく、さらにこれに引き続いてゲル状化合物を超臨界乾燥してシリカエアロゲルを形成させる工程が連続的に行なわれるようにするのが好ましい。またクラッド材1を形成したコア材2を連続して供給することによって、クラッド材1の外表面を被覆材6で被覆する工程が連続的に行なわれるようにするのが好ましい。

【0021】

【実施例】以下本発明を実施例によって具体的に説明する。

（実施例1）コア材として石英ガラス（屈折率1.46）を紡糸して得た直径1mmで長さ1mのガラス糸を用い、またアルコキシシランのゾル溶液として、テトラメトキシシランのオリゴマー（コルコート社製「メチルシリケート51」；平均分子量＝約470）、エタノール（ナカライテスク社製特級試薬）、水、15Nアンモニア水をモル比で1：43：20：0.20で混合した組成のものを用いた。

【0022】そしてコア材を連続して1cm/minの速度で供給しながら、ゾル溶液槽中のゾル溶液に通して引き上げ、コア材表面に厚み20 μm のゲル状化合物を形成した。次にこのゲル状化合物を被覆したコア材を、0.2mol/Lのヘキサメチルジシラザン（東レダウコーニングシリコン社製試薬）のエタノール溶液中で40℃で10分間加熱攪拌することによって、ゲル状化合物を疎水化処理した。次に、上記ゲル状化合物を被覆したコア材を、18℃、55気圧の二酸化炭素中に入れ、ゲル状化合物内のエタノールを二酸化炭素に置換する操作を約5分間行ない、系内を二酸化炭素の超臨界条件である、40℃、80気圧にして、15分で超臨界乾燥を行ない、シリカの多孔質骨格からなるシリカエアロゲルのクラッド材を形成した。このシリカエアロゲルの屈折率は1.03であった。

【0023】（実施例2）アルコキシシランのゾル溶液として、テトラメトキシシランのオリゴマー（コルコート社製「メチルシリケート51」；平均分子量＝約470）、エタノール（ナカライテスク社製特級試薬）、水、15Nアンモニア水をモル比で1：120：20：2.16で混合した組成のものを用いるようにした他は、実施例1と同様にして光ファイバを作製した。この

ときのシリカエアロゲルの屈折率は1.015であった。

【0024】(実施例3) ゾル溶液槽中のゾル溶液にコア材を3cm/minの速度で通して引き上げるようにして、コア材の表面に厚み10 μ mのゲル状化合物を形成するようにした他は、実施例1と同様にして光ファイバを作製した。

(実施例4) 実施例1と同様にしてコア材にクラッド材を形成した後、これを連続して送りながら、クラッド材の外を押出成形機から供給される黒色ポリエチレン樹脂の厚み1mmの被覆材で被覆して、光ファイバを作製した。

【0025】(実施例5) 不織布で形成した内径1.2mm、外径1.4mm、長さ1mのチューブを用い、このチューブ内にコア材を挿入し、コア材とチューブとの隙間にゾル溶液を流し込んで、コア材表面にゲル状化合物を形成するようにし、また、チューブを一体のまま疎水化処理や超臨界乾燥を行なうようにした他は、実施例1と同様にして光ファイバを作製した。

【0026】(実施例6) チューブとして内径1.5mm、外径2.0mm、表面に直径0.1mmの孔を1mm間隔で設けた長さ1mの樹脂チューブを用いるようにした他は、実施例5と同様にして光ファイバを作製した。

(実施例7) 実施例5と同様にしてコア材にクラッド材を形成した後、これを連続して送りながら、クラッド材の外を押出成形機から供給される黒色ポリエチレン樹脂の厚み1mmの被覆材で被覆して、光ファイバを作製した。

【0027】(比較例1) コア材として実施例1と同じ直径1mmの石英ガラス(屈折率1.46)の糸を用い、このコア材の表面にフッ素樹脂(屈折率1.40)を20 μ mの厚みでコーティングしてクラッド材を形成して、光ファイバを作製した。上記の実施例1～7及び比較例1で作製した光ファイバの一端にHe-Neレーザ(波長543.5nm)を照射し、受光角 θ を測定した。また光源として10Wタングステンランプを用い、光ファイバの一方の端部から光を入射すると共に他方の端部からの出射光の照度を照度計(カスタムLX1330)で測定して、伝送光量を求めた。これらの結果を表1に示す。

【0028】

【表1】

	受光角 θ	出射端の照度 (ルクス)
実施例1	90°	68
実施例2	90°	70
実施例3	90°	71
実施例4	90°	68
実施例5	90°	69
実施例6	90°	66
実施例7	90°	65
比較例1	24°	17

【0029】表1の結果、実施例1～実施例7の光ファイバは、クラッド材としてシリカエアロゲルを用いない比較例1に比べて、受光角 θ 及び伝送光量が大きくなることが確認できた。

【0030】

【発明の効果】本発明は、アルコキシシランを加水分解重合させてコア材の外表面にゲル状化合物を形成する工程と、このゲル状化合物を超臨界乾燥する工程を経て、コア材の外表面にシリカの多孔質骨格からなるシリカエアロゲルをクラッド材として形成するようにしたので、屈折率が小さいシリカエアロゲルのクラッド材によってコア材に対する比屈折率差を大きくした光ファイバを製造することができるものであり、受光角が大きく、より多くの光を伝送することができる光ファイバを得ることができるものである。

【0031】また請求項2の発明は、シリカエアロゲルを疎水化処理することを特徴とするものであり、シリカエアロゲルのクラッド材に湿気や水等が侵入することを防ぐことができ、屈折率や光透過性等の性能が劣化することを防止することができるものである。また請求項3の発明は、前記アルコキシシランを加水分解重合させてゲル状化合物を形成する工程が、アルコキシシランのゾル溶液にコア材を浸漬して引き上げるディップコーティングの操作からなることを特徴とするものであり、コア材をゾル溶液中に通過させて引き上げるという操作で、連続してコア材の外表面にゲル状化合物を形成することができ、生産性高く光ファイバを製造することができるものである。

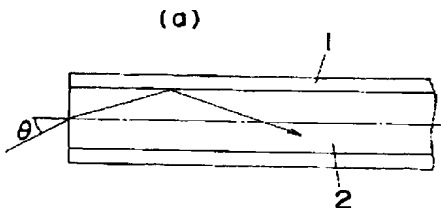
【0032】また請求項4の発明は、前記アルコキシシランを加水分解重合させてゲル状化合物を形成する工程が、コア材とそのコア材を非接触で覆うチューブとの間の隙間にアルコキシシランのゾル溶液を注入する操作か

らなることを特徴とするものであり、コア材とチューブの隙間の間隔で規制した膜厚にゲル状化合物を形成することができ、設計通りの正確な厚みでクラッド材を形成することが可能になるものである。

【0033】また請求項5の発明は、前記チューブは、超臨界乾燥する際に使用される溶媒あるいは疎水化処理する際に使用される溶媒を浸透する機能を有していることを特徴とするものであり、チューブを一体化したままゲル状化合物を超臨界乾燥や疎水化処理することができるものである。また請求項6の発明は、前記シリカエアロゲルは、屈折率が1.008～1.18であることを特徴とするものであり、コア材との屈折率の差を大きく設定したシリカエアロゲルの透明性の性能を確保することができるものである。

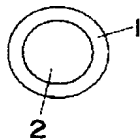
【図面の簡単な説明】

【図1】

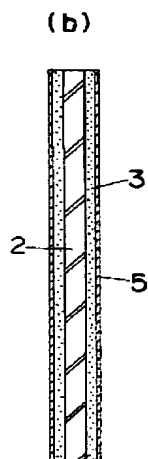
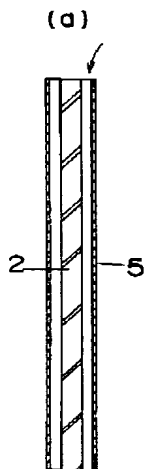


1…クラッド材
2…コア材

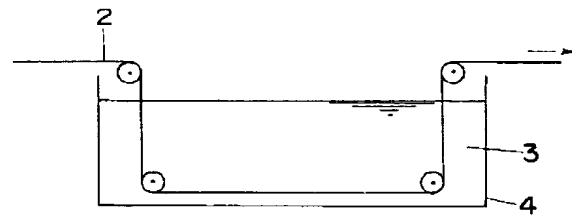
(b)



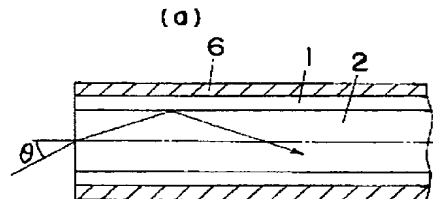
【図3】



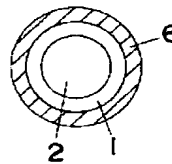
【図2】



【図4】



(b)



【図1】本発明の実施の形態の一例を示すものであり、(a)は正面断面図、(b)は側面断面図である。

【図2】本発明の製造方法の実施の形態の一例を示す概略断面図である。

【図3】本発明の製造方法の実施の形態の他例を示すものであり、(a)、(b)はそれぞれ概略断面図である。

【図4】本発明の実施の形態の他例を示すものであり、(a)は正面断面図、(b)は側面断面図である。

【符号の説明】

- 1 クラッド材
- 2 コア材
- 3 ゼル溶液
- 5 チューブ

フロントページの続き

(72) 発明者 園田 健二

大阪府門真市大字門真1048番地松下電工株
式会社内

